

PCT COOPERATION TREATY



PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OGURI, Shohei
Eikoh Patent Office
Ark Mori Building, 28th Floor
12-32, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-6028
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 23 November 2000 (23.11.00)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P-35296	
International application No. PCT/JP00/05707	International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 30 August 1999 (30.08.99)
Applicant COSMO RESEARCH INSTITUTE et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
30 Augu 1999 (30.08.99)	11/243190	JP	17 Nove 2000 (17.11.00)
30 Augu 1999 (30.08.99)	11/243191	JP	17 Nove 2000 (17.11.00)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Magda BOUACHA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OGURI, Shohei
Eikoh Patent Office
ARK Mori Building, 28th Floor
12-32, Akasaka 1-chome
Minato-ku
Tokyo 107-6028
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 22 June 2001 (22.06.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P-35296	
International application No. PCT/JP00/05707	International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

COSMO RESEARCH INSTITUTE
9-25, Shibaura 4-chome
Minato-ku
Tokyo 108-0023
Japan

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

The applicant identified in Box 1 should be deleted as an applicant of record.

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Masashi HONDA Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 27 April 2001 (27.04.01)	
International application No. PCT/JP00/05707	Applicant's or agent's file reference P-35296
International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)	Priority date (day/month/year) 30 August 1999 (30.08.99)
Applicant FUJIKAWA, Takashi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 21 February 2001 (21.02.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer R. Forax Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3T
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference P-35296	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05707	International filing date (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)	Priority date (day/month/year) 30 August 1999 (30.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 27/13, C10G 45/10, 65/04, 45/52		
Applicant COSMO OIL CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>8</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 21 February 2001 (21.02.01)	Date of completion of this report 04 July 2001 (04.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

JP 00/05707

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	14-15	YES
	Claims	1-13	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP, 10-180112, A (Petroleum Energy Center, and one other), 7 July 1998

Document 2: JP, 10-235198, A (Petroleum Energy Center, and one other), 8 September 1998

Document 3: JP, 11-189776, A (Petroleum Energy Center, and one other), 13 July 1999

Document 4: JP, 5-245393, A (Exxon Research and Engineering Co.), 24 September 1993

The inventions disclosed in Claims 1-6 are not novel over Documents 1 and 2, cited in the international search report.

Document 1 discloses catalysts for hydrogenation of light oil, which contain, based on the mass of the catalyst, at least one platinum group metal at 0.1-8 mass% as the metal, and a halogen at 0.01-3 mass%, on a support including B₂O₃ at 1-30 mass% and Al₂O₃ at 70-99 mass%, and a process for catalytic hydrogenation of a light oil distillation fraction including aromatic compounds, by using said catalyst, at a partial pressure of hydrogen of 3-8 MPa, a temperature of 200-370°C and a liquid space velocity of 0.3-5 hr⁻¹; it also indicates that the oxygen content of the support determined by the ammonia-TPD method is preferably 0.6-3.5 mmol/g. In Example 6 it also

THIS PAGE BLANK (USPTO)

discloses a catalyst carrying Pt (0.51 mass%) - Pd (0.69 mass%) - Cl (0.36 mass%), with a calculated Pd/(Pd + Pt) mass ratio of 0.575, and discloses reaction with a hydrogen/oil ratio of 560 m³/m³. Document 1 does not mention the size of the Al₂O₃ crystallites in the support or the degree of dispersion of the metals determined by the CO pulse method after hydrogenative reduction; however comparison of Example 4 described in the present application and aforementioned Example 6 in Document 1 indicates that the metals are supported under almost the same conditions and thus it is highly probable that the degree of dispersion of the metals would be the same in both cases. Moreover, the feature that the Al₂O₃ in the support is preferably γ -Al₂O₃ is common to both publications, so that it is highly probable that they have the same crystallite size.

Document 2 discloses catalysts for hydrogenation of light oil, which contain, as the elements, based on the mass of the catalyst, Pt at 0.1-10 mass%, Pd at 0.1-20 mass% and a halogen at 0.05-1.2 mass%, on an Al₂O₃-based support containing (an) inorganic oxide(s) such as SiO₂, B₂O₃, TiO₂ and/or ZrO₂, at 5-50 mass% as the oxides, based on the mass of the support, wherein oxygen content determined by the ammonia-TPD method is 0.4-3 mmol/g and the Pd/(Pd + Pt) mass ratio is 0.3-0.9; it also discloses a process for catalytic hydrogenation of a light oil distillation fraction including aromatic compounds by using said catalyst, with a partial pressure of hydrogen of 3-8 MPa, a temperature of 200-370°C and a liquid space velocity of 0.3-5 hr⁻¹. It also discloses reaction with a hydrogen/oil ratio of 560 m³/m³. Document 2 does not mention the size of Al₂O₃ crystallites in the support or the degree of dispersion of the metals determined by the CO pulse method after hydrogenative reduction; however

THIS PAGE BLANK (USPTO)

comparison of Example 1 described in the present application and Example 4 in Document 2 indicates that the metals are supported under almost the same conditions and thus it is highly probable that the degree of dispersion of the metals would be the same in both cases. Moreover, the feature that the Al_2O_3 in the support is preferably γ - Al_2O_3 is common to both publications, so that it is highly probable that they have the same crystallite size.

The inventions described in Claims 7-13 are not novel over Document 3, cited in the international search report.

Document 3 discloses a process for hydrogenating light oil, comprising a step of deep desulphuration of a blend of oils such as cracked gas oil and straight-run gas oil with a boiling point in the range 160 - 430°C , at a partial pressure of hydrogen of 3 - 7 MPa, 200 - 400°C , a liquid space velocity of 0.5 - 5.0 hr^{-1} and a hydrogen/oil ratio of 100 - 1000 L/L, using a catalyst on an inorganic oxide support, containing, as the oxide, based on the mass of the catalyst, a Group 6a metal at 10 - 25 mass% or a Group 8 metal at 0.1 - 5 mass% and at least one of Co and Ni at 1 - 10 mass%, to decrease the content of sulphur compounds in the oil to 0.3 mass% or less, followed by a gas removal step, and then a step of hydrogenation at a partial pressure of hydrogen of 3 - 8 MPa, 200 - 370°C and a liquid space velocity of 0.3 - 5 hr^{-1} , using a catalyst containing, as the elements, based on the mass of the catalyst, Pt at 0.1 - 10 mass%, Pd at 0.1 - 20 mass% and a halogen at 0.05 - 1.2 mass%, on an Al_2O_3 -based support containing (an) inorganic oxide(s) such as SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 and/or ZrO_2 , as the oxides, at 5 - 50 mass% based on the weight of the support, wherein the Pd/(Pd + Pt) mass ratio is 0.3 - 0.9 and the oxygen content determined by the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ammonia-TPD method is 0.4-3 mmol/g. Document 3 does not mention the size of Al_2O_3 crystallites in the support or the degree of dispersion of the metals determined by the CO pulse method after hydrogenative reduction; however comparison of Example 1 described in the present application and Example 3 in Document 3 indicates that the metals are supported under almost the same conditions and thus it is highly probable that the degree of dispersion of the metals would be the same in both cases. Moreover, the feature that the Al_2O_3 in the support is preferably γ - Al_2O_3 is common to both publications, so that it is highly probable that they have the same crystallite size.

The inventions described in Claims 14 and 15 do not involve an inventive step in the light of Document 3 cited in the international search report and newly cited Document 4.

Document 4 discloses a process for removing coke deposited on a hydrocarbon conversion catalyst of a noble metal supported on a carrier such as Al_2O_3 , and reactivating the catalyst, wherein a catalyst which has lost activity is brought into contact with a stream of oxygen-containing gas at a temperature of 400-530°C to remove coke, and then brought into contact with a halogen-containing gas at a temperature of 400-530°C to redisperse the noble metal in the carrier, and a person skilled in the art could easily conceive of using as the hydrogenation catalyst disclosed in Document 3 a catalyst which has been inactivated by coke deposition and has been regenerated for reuse by the process disclosed in Document 4, since both are catalysts inactivated by coke deposition during treatment of hydrocarbons. Document 4 here does not mention partial pressure; however, the partial pressure given in the present application includes normal pressure,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PC JP 00/05707

so that this feature does not set it apart, and Claim 15 does not mention that treatment with a chlorine compound is carried out in the liquid phase.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT 00/05707

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

In the description, page 1, line 4, "a catalyst for hydrogenation treatment of light oil of light oil" appears to be an error.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]


REC'D 20 JUL 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 P-35296	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05707	国際出願日 (日.月.年) 24.08.00	優先日 (日.月.年) 30.08.99
国際特許分類(IPC) Int.Cl. ⁷ B01J 27/13, C10G 45/10, 65/04, 45/52		
出願人(氏名又は名称) コスモ石油株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☒ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 21.02.01	国際予備審査報告を作成した日 04.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 関 美 祝 	4G 9045
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	14-15	有
	請求の範囲	1-13	無
進歩性 (IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-15	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-15	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1:JP 10-180112 A(財団法人石油産業活性化センター、外1名)7.7月.1998
 文献2:JP 10-235198 A(財団法人石油産業活性化センター、外1名)8.9月.1998
 文献3:JP 11-189776 A(財団法人石油産業活性化センター、外1名)13.7月.1999
 文献4:JP 5-245393 A(エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー)
 24.9月.1993

請求の範囲1-6に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1,2から新規性を有さない。

文献1には、 B_2O_3 1~30質量%と、 Al_2O_3 70~99質量%を含む担体に、触媒基準で、金属換算で、少なくとも1種の白金族金属0.1~8質量%と、ハロゲン0.01~3質量%を含有する軽油の水素化処理用触媒及び該触媒を使用して、3~8MPaの水素分圧、200~370℃の温度、及び0.3~5hr⁻¹の液空間速度で芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応による水素化方法が記載されている。そして担体のアンモニア-TPD法で測定した酸量が0.6~3.5mmol/gであることが望ましいことも記載されている。また、実施例6には、Pt(0.51質量%)—Pd(0.69質量%)—Cl(0.36質量%)を担持した触媒が記載されており、そのPd/(Pd+Pt)質量比を算出すると0.575であり、水素/オイル比は560m³/m³で反応を行うことも記載されている。文献1には、担体中の Al_2O_3 の結晶子径、水素還元処理後、COパルス法で測定した金属分散度については記載されていないが、本願記載の実施例4と、文献1記載の実施例6とを比較すると、ほぼ同一の条件で金属を担持しているため、両者の金属分散度は同様な値となる蓋然性が高いものと認められる。また、担体中の Al_2O_3 は $\gamma-Al_2O_3$ が望ましい点において両者は共通しており、同様な結晶子径を有する蓋然性も高いものと認められる。

文献2には、 Al_2O_3 を主成分とし、 SiO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の無機酸化物を、担体基準で、酸化物換算で5~50質量%含有する担体に、触媒基準で、元素換算で、0.1~10質量%のPt、0.1~20質量%のPd及び、0.05~1.2質量%のハロゲンを含有し、アンモニア-TPD法で測定した酸量が0.4~3mmol/gであり、Pd/(Pd+Pt)質量比が0.3~0.9である軽油の水素化処理用触媒及び該触媒を使用して、3~8MPaの水素分圧、200~370℃の温度、及び0.3~5hr⁻¹の液空間速度で芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応による水素化方法が記載されている。また、水素/オイル比が560m³/m³で反応を行うことも記載されている。文献2には、担体中の Al_2O_3 の結晶子径、水素還元処理後、COパルス法で測定した金属分散度については記載されていないが、本願記載の実施例1と、文献2記載の実施例4とを比較すると、ほぼ同一の条件で金属を担持しているため、両者の金属分散度は同様な値となる蓋然性が高いものと認められる。また、担体中の Al_2O_3 は $\gamma-Al_2O_3$ が望ましい点において両者は共通しており、同様な結晶子径を有する蓋然性も高いものと認められる。

(続葉頁あり)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VII. 国際出願の不備

この国際出願の形式又は内容について、次の不備を発見した。

明細書第1頁第4行の「本発明は、軽油の軽油の水素化処理用触媒」は誤記と認める。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V. 欄の続き

請求の範囲7-13に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献3から新規性を有さない。

文献3には沸点範囲が160~430℃の、分解系軽油と直留軽油等とのブレンド油を、水素分圧3~7MPa、200~400℃、液空間速度0.5~5.0hr⁻¹、水素/オイル比100~1000 L/Lで、無機酸化物担体に、触媒基準で、酸化物換算で、10~25質量%の6a族金属又は0.1~5質量%の8族金属と、1~10質量%のCo及びNiの少なくとも一方とを含有する触媒を使用して深度脱硫工程を行い、油中の硫黄化合物を0.3質量%以下とし、次いで脱ガス工程を行い、更に水素分圧3~8MPa、200~370℃、液空間速度0.3~5hr⁻¹でAl₂O₃を主成分とし、SiO₂、B₂O₃、TiO₂、ZrO₂等の無機酸化物を、担体基準で、酸化物換算で5~50質量%含有する担体に、触媒基準で、元素換算で、0.1~10質量%のPt、0.1~20質量%のPd及び、0.05~1.2質量%のハロゲン含有し、Pd/(Pd+Pt)質量比が0.3~0.9であり、アンモニア-TPD法で測定した酸量が0.4~3mmol/gの触媒を使用して水素化処理工程を行う軽油の水素化処理方法が記載されている。文献3には、担体中のAl₂O₃の結晶子径、水素還元処理後、COパルス法で測定した金属分散度については記載されていないが、本願記載の実施例1と、文献3記載の実施例3とを比較すると、ほぼ同一の条件で金属を担持しているため、両者の金属分散度は同様な値となる蓋然性が高いものと認められる。また、担体中のAl₂O₃はγ-Al₂O₃が望ましい点において両者は共通しており、同様な結晶子径を有する蓋然性も高いものと認められる。

請求の範囲14-15に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献3及び新たに引用された文献4より進歩性を有しない。

文献4には、Al₂O₃等の担体に貴金属を担持した炭化水素転化触媒に析出したコークを除去し、触媒を再活性化するために、失活した触媒を酸素を含むガス流に400~530℃の温度で接触させてコークスを除去し、次いでハロゲン化合物含有ガスに400~530℃の温度で接触させて、担体上の貴金属を再分散させる方法が記載されている。文献3に記載の水素化触媒として、コーク析出により失活した触媒を、文献2に開示された方法で再生して再使用することは、両者がともに炭化水素の処理によりコーク析出により失活する触媒であることから、当業者が容易に想到し得ることと認められる。ここで文献4には、分圧について記載されていないが、本願記載の分圧は常圧を含むものであり、その点に差異はないし、請求の範囲15には、塩素化合物による処理が液相での処理であることは記載されていない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P-35296	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/05707	国際出願日 (日.月.年) 24.08.00	優先日 (日.月.年) 30.08.99
出願人(氏名又は名称) 株 式 会 社 コ ス モ 総 合 研 究 所		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

アルミナ含有無機酸化物担体に、白金0.1～10質量%、パラジウム0.1～20質量%、ハロゲン0.05～1.2質量%を含有し、アルミナ中の結晶性アルミナの結晶子径が20～40Åである軽油の水素化処理用触媒；該触媒の存在下、水素分圧3～8MPa、温度200～370℃、液空間速度0.3～5.0h⁻¹、水素／オイル比100～1000L/Lで、軽油留分の接触反応を行う軽油の水素化処理方法；第一脱硫工程として、沸点範囲160～400℃の直留軽油の接触反応を、水素分圧3～7MPa、温度200～400℃、液空間速度0.5～5.0h⁻¹、水素／オイル比100～1000L/Lで、無機酸化物担体に、周期律表第6a族から選ばれる少なくとも1種の金属10～25質量%、第8族から選ばれる少なくとも1種の金属0.1～6質量%を含有させた触媒の存在下で行い、油中の硫黄化合物を0.2質量%以下とし、第二脱硫工程としての接触反応を、水素分圧3～8MPa、温度150～370℃、液空間速度0.3～5.0h⁻¹で、アルミナ含有無機酸化物担体に、白金0.1～10質量%、パラジウム0.1～20質量%、ハロゲン0.05～1.2質量%を含有させた触媒の存在下で行う軽油の水素化処理方法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 27/13, C10G 45/10, 65/04, 45/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C10G 1/00-75/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS) : 軽油*水素化*触媒*ハロゲン

WPI/L (QUESTEL) : [LIGHT(W)OIL OR GAS(W)OIL]*Pt*Pd*HAROGEN*ALUMINA*CATALYS?

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 4145276, A (Institut Francais du Petrole) 20.3月.1979(20.03.79), 特許請求の範囲, 明細書第1欄第44-57行, 第4欄第62行	1-6
Y	—第6欄第7行&JP, 52-85109, A, 特許請求の範囲, 明細書第3頁 左上欄第12-15行, 第5頁右上欄第9行—第6頁右下欄第16行&BE, 850064, A&NL, 7614638, A&DE, 2659105, A&FR, 233719 5, A&GB, 1525361, A&CA, 1086673, A&IT, 1074375, A	7, 9-15
X	JP, 10-180112, A (財団法人石油産業活性化センター、外1名) 7.7 月.1998(07.07.98), 特許請求の範囲, 実施例6, 7(ファミリーなし)	1-6
Y		7, 9-15

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.11.00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-183144, A(アンスティテュ フランセ デュ ペトロール) 14. 7 月. 1998(14. 07. 98), 特許請求の範囲&EP, 849350, A1&FR, 2	1, 3-6
Y	757532, A&CN, 1189526, A&BR, 9706404, A&US, 604271 6, A	7, 9-15
X	JP, 10-235198, A(財団法人石油産業活性化センター、外1名) 8. 9 月. 1998(08. 09. 98), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-6
Y		7, 9-15
X	JP, 11-189776, A(財団法人石油産業活性化センター、外1名) 13. 7月. 1999(13. 07. 99), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-6
Y		7-15
P X	JP, 2000-51703, A(アンスティテュ フランセ デュ ペトロール) 22. 2 月. 2000(22. 02. 00), 特許請求の範囲, 明細書第3頁第4欄第20- 28行, 実施例&EP, 955090, A1&BR, 9902063, A&FR, 27783 42; A	1-3, 6

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 8 日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/15805 A1

(51) 国際特許分類: B01J 27/13, C10G 45/10, 65/04, 45/52

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05707

(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 24 日 (24.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/243190 1999 年 8 月 30 日 (30.08.1999) JP
特願平11/243191 1999 年 8 月 30 日 (30.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
コスモ総合研究所 (COSMO RESEARCH INSTI-
TUTE) [JP/JP]; 〒108-0023 東京都港区芝浦四丁目9番
25号 Tokyo (JP). コスモ石油株式会社 (COSMO OIL
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目
1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤川貴志 (FU-
JIKAWA, Takashi) [JP/JP]. 木村 洋 (KIMURA, Hiroshi)

[JP/JP]. 水口博史 (MIZUGUCHI, Hirofumi) [JP/JP]. 神
戸英樹 (GODO, Hideki) [JP/JP]; 〒340-0112 埼玉県幸
手市権現堂1134-2 株式会社 コスモ総合研究所 研究
開発センター内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.);
〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク
森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR HYDROTREATING OF GAS OIL AND METHOD FOR HYDROTREATING OF GAS OIL

(54) 発明の名称: 軽油の水素化処理用触媒及び軽油の水素化処理方法

(57) Abstract: A catalyst for hydrotreating of a gas oil which comprises an alumina-containing inorganic oxide carrier and, carried thereon, 0.1 to 10 mass % of platinum, 0.1 to 20 mass % of palladium and 0.05 to 1.2 mass % of a halogen, characterized in that the crystalline alumina contained in the above alumina has a crystallite diameter of 20 to 40 Å; a method for hydrotreating of a gas oil which comprises carrying out a catalytic reaction of gas oil in the presence of said catalyst; and a method for hydrotreating of a gas oil which comprises a first desulfurization process of carrying out a catalytic reaction of a straight-run gas oil having a boiling range of 160 to 400°C in the presence of a catalyst comprising an inorganic carrier and, carried thereon, 10 to 25 mass % of at least one metal selected from those belonging to 6a Group of the periodic Table and 0.1 to 6 mass % of at least one metal selected from those belonging to 8 Group of the periodic Table, to thereby produce an oil having a content of sulfur compounds of 0.2 mass % or less, and a second desulfurization process of carrying out a catalytic reaction in the presence of a catalyst comprising an alumina-containing inorganic oxide carrier and, carried thereon, 0.1 to 10 mass % of platinum, 0.1 to 20 mass % of palladium and 0.05 to 1.2 mass % of a halogen.

[続葉有]

WO 01/15805 A1



(57) 要約:

アルミナ含有無機酸化物担体に、白金0.1～10質量%、パラジウム0.1～20質量%、ハロゲン0.05～1.2質量%を含有し、アルミナ中の結晶性アルミナの結晶子径が20～40 Åである軽油の水素化処理用触媒；該触媒の存在下、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行う軽油の水素化処理方法；第一脱硫工程として、沸点範囲160～400℃の直留軽油の接触反応を、無機酸化物担体に、周期律表第6a族から選ばれる少なくとも1種の金属10～25質量%、第8族から選ばれる少なくとも1種の金属0.1～6質量%を含有させた触媒の存在下で行い、油中の硫黄化合物を0.2質量%以下とし、第二脱硫工程としての接触反応を、アルミナ含有無機酸化物担体に、白金0.1～10質量%、パラジウム0.1～20質量%、ハロゲン0.05～1.2質量%を含有させた触媒の存在下で行う軽油の水素化処理方法。

明 細 書

軽油の水素化処理用触媒及び軽油の水素化処理方法

技術分野

本発明は、軽油の水素化処理用触媒および水素化処理方法に関する。更に詳しくは直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油を原料油として、硫黄分が 10 ppm 以下の軽油を得る方法に関する。

背景技術

近年、大気環境改善のために、軽油の品質規制値が世界的に厳しくなる傾向にあり、既に、北欧諸国の一部では、軽油の品質規制を硫黄分 50 ppm 以下、芳香族分 5%以下とする強化が始まっており、このような規制強化は、今後、更に厳しくなるものと予想される。

我が国においても、近い将来、軽油について、硫黄分 50 ppm 以下への規制強化が見込まれている。

軽油中の硫黄分は、排ガス対策として期待されている酸化触媒、窒素酸化物 (NO_x) 還元触媒、ディーゼル排気微粒子除去フィルタ等の後処理装置の耐久性に悪影響を及ぼす懸念があるため、規制強化の第一対象とされている。

以上のような理由から、軽油については、更なる低硫黄化への要請があり、従来の深度脱硫技術、超深度脱硫技術のより一層の改善が求められている。

軽油の超深度脱硫では、4,6-ジメチルジベンゾチオフェン (4,6-DMDBT) のような重質難脱硫性硫黄化合物をいかに効率よく除去するかが課題となっている。

これらの物質が脱硫され難いのは、アルキル置換基の位置が硫黄原子の近傍にあるため、触媒の活性点と接触する際に立体障害を起こすためと考えられている。

従って、超深度脱硫領域で効率的に脱硫反応を行わせるには、脱硫活性点への立体障害を有するこれらの物質の脱硫反応を効率的に進行させるような触媒を設計すると共に、

これらの触媒をいかに使用するか、言い換えれば、これらの触媒を使用した脱硫プロセスをどのように設計するかが重要な課題となる。

しかも、近年の我が国を含め世界的な経済情勢の中で、上記のような深度脱硫や超深度脱硫を、より低コストで行うことのできる触媒あるいはプロセスの設計も急務とされている。

この低コスト化技術の 1 つとして触媒の再生が挙げられ、繰り返し再生可能な触媒の開発と共に、再生した触媒が新規触媒と同等の性能を有するような再生技術の開発も重要な課題となる。

発明の開示

本発明の目的は、以上の諸点を考慮し、直留軽油を硫黄分 10 ppm 以下まで超深度脱硫することのできる水素化処理用触媒を提供することである。

さらに、本発明の目的は、上記触媒を使用して軽油留分を高効率で水素化処理する方法とを提供することである。

さらに、本発明の目的は、上記触媒を再生触媒とすることのできる方法を提供することである。

本発明は、以下の (1)～(15)に関する。

(1) アルミナを含む無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1～10 質量%の白金、0.1～20 質量%のパラジウム、及び 0.05～1.2 質量%のハロゲンを含有させてなり、

前記アルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が 20～40 Åであることを特徴とする軽油の水素化処理用触媒。

(2) 白金とパラジウムの質量比が、(パラジウム)/(パラジウム+白金)の値で、0.5～0.8であることを特徴とする上記 (1) に記載の触媒。

(3) 担体が、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアから選ばれるの少なくとも 1 つの無機酸化物を 5～60 質量%含むことを特徴とする上記 (1) 又は (2) に記載の触媒。

- (4) アンモニア-TPD (Temperature Programmed Desorption) 法で測定した酸量が、0.4 ~ 3 mmol/gであることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載の触媒。
- (5) 水素還元処理後、CO パルス法で測定した金属分散度が、40~100%であることを特徴とする上記(1)~(4)のいずれかに記載の触媒。
- (6) 請求の範囲(1)~(5)のいずれかに記載の触媒の存在下、3~8 MPaの水素分圧、200~370℃の温度、0.3~5.0 h⁻¹の液空間速度、100~1000 L/Lの水素/オイル比で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。
- (7) 第一脱硫工程として、沸点範囲が160~400℃の直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油の接触反応を、水素分圧 3~7 MPa、温度 200~400℃、液空間速度 0.5~5.0 h⁻¹、水素/オイル比 100~1000 L/Lの条件で、無機酸化物からなる担体に、触媒基準、酸化物換算で、10~25 質量%の周期律表第 6a 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属、及び 0.1~6 質量%の周期律表第 8 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含有させた触媒の存在下で行い、該工程後の油中の硫黄化合物を 0.2 質量%以下とし、
- 次いで、第二脱硫工程として、該工程後の油の接触反応を、水素分圧 3~8 MPa、温度 150~370℃、液空間速度 0.3~5.0 h⁻¹の条件で、アルミナを含有する無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1~10 質量%の白金、0.1~20 質量%のパラジウム、及び 0.05~1.2 質量%のハロゲンを含む触媒の存在下で行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。
- (8) 第一脱硫工程の後に脱ガス工程に付すことを特徴とする上記(7)記載の方法。
- (9) 第二脱硫工程で使用する触媒の担体主成分であるアルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が 20~40 Åであることを特徴とする上記(7)又は(8)記載の方法。
- (10) 第二脱硫工程で使用する触媒の白金とパラジウムの質量比が、(パラジウム)/(白金+パラジウム)の値で、0.5~0.8であることを特徴とする上記(7)~(9)のいずれかに記載の方法。

- (11) 第二脱硫工程で使用する触媒の担体が、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアから選ばれる少なくとも 1 つの無機酸化物を 1~60 質量%含むことを特徴とする上記 (7)~(10) のいずれかに記載の方法。
- (12) 第二脱硫工程で使用する触媒のアンモニア-TPD 法で測定した酸量が、0.4~3 mmol/gであることを特徴とする上記 (7)~(11) のいずれかに記載の方法。
- (13) 第二脱硫工程で使用する触媒の水素還元処理後、CO パルス法で測定した金属分散度が、40~100%であることを特徴とする上記 (7)~(12) のいずれかに記載の方法。
- (14) 第二脱硫工程で使用する触媒が、0.05~5 MPa の空気分圧、200~800℃の温度で、析出コーク除去反応を行って再生したものであることを特徴とする上記 (7)~(13) のいずれかに記載の方法。
- (15) 第二脱硫工程で使用する触媒が、0.05~5 MPa の空気分圧、200~800℃の温度で、析出コーク除去反応を行った後、塩素化合物の存在下、200~800℃の温度で、活性金属の高分散化を行って再生したものであることを特徴とする上記 (7)~(14) のいずれかに記載の方法。

発明を実施するための最良の形態

硫黄含有量 10 ppm 以下を達成するためには、(i) 先ず、触媒の担体として使用するアルミナが、結晶性アルミナを含む場合に、難脱硫性硫黄化合物へのアタックが十分となることを見出し、(ii) 次に、この結晶性アルミナについての検討を重ねたところ、結晶子径が特定の範囲内にあるものが有効であることを見出した。

本発明の触媒は、炭化水素油、特に軽油留分の水素化处理、例えば接触分解軽油、直留軽油、熱分解軽油、水素化处理軽油、脱硫処理軽油等の水素化处理に適している。

これら原料油の代表的な性状例として、沸点範囲：150~450℃、硫黄分：2000 質量 ppm 以下、好ましくは 500 質量 ppm 以下、芳香族化合物分：5~90 容量%の範囲のものが挙げられる。

本発明の触媒の担体は、アルミナを主成分とする無機酸化物であり、このアルミナは、 α -アルミナ、 β -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ等の種々のアルミナを使用することができるが、多孔質で高比表面積であるアルミナが好ましく、中でも γ -アルミナが適している。

なお、アルミナは、不可避不純物を含んでいるが、この不可避不純物は、上記の無機酸化物とは区別されるものである。

上記のアルミナは、結晶性のアルミナ（実質的に γ -アルミナ）を含むものであり、この結晶性アルミナの結晶子径は20～40 Åであることが重要である。

結晶子径を20 Å以上とすることにより、担体（アルミナ複合酸化物）が結晶性を有し、適度な大きさの細孔直径を有する触媒となって、硫黄化合物、特に4,6-ジメチルジベンゾチオフェン等の難脱硫性硫黄化合物の触媒が細孔内へ十分に拡散し、脱硫性能が向上する。

一方、40 Å以下とすることにより、担体（アルミナ複合酸化物）が結晶性を有し、適度な大きさの細孔直径を有する触媒となって、十分な触媒の表面積が得られ、活性金属が十分分散し、脱硫活性が向上する。

すなわち、結晶性アルミナの結晶子径を20～40 Åに精密に制御することにより、脱硫活性を最大限に引き出せる触媒細孔分布を形成することができる。

なお、結晶格子径は、X線回折法により測定した結果に基づき、 $2\theta = 67^\circ$ のピークの半価幅から、式(1)のScherrerの式により算出される。標準物質は、Siパウダーが使用される。

$$D_{nkl} = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

$$\beta = B - b$$

D_{nkl} : 結晶子径 (Å)

λ : 測定X線波長 (Å) ($\text{CuK}\alpha 1 = 1.54060 \text{ Å}$)

β : 結晶子の大きさと格子径による回折線の広がり (2θ) (ラジアン)

B: 光学系と試料による回折線の広がり (2θ) (ラジアン)

b: 光学系によるプロファイルの広がり (2θ) (ラジアン)

θ : 回折線のブラッグ角 (ラジアン)

K: 定数 (0.9)

アルミナ以外の無機酸化物 (以下、担体副成分と言う) は、第 1 の群として、例えば、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニア、マグネシア、ハフニア、セリア、イットリア、ネオビヤ、クロミア、トリア等が挙げられ、これらは単独で又は 2 種以上を組合せて使用する。

第 2 の担体副成分の群は、ゼオライト、モレキュラシーブ等の結晶性無機酸化物、あるいはモンモリロナイト、カオリン、ベントナイト、サポナイト等の粘土鉱物等であり、これらは単独で又は 2 種以上を組合せて使用する。

第 3 の担体副成分の群は、ジルコニア、チタニア等の特定の金属酸化物を硫酸イオンで賦活した無機酸化物、例えば、 SO_4/ZrO_2 、 SO_4/TiO_2 等であり、これらは単独で又は 2 種以上を組合せて使用する。

また、上記第 1～第 3 の担体副成分の群から、2 種以上を任意に選択して使用する (例えば、第 1 の群のシリカと第 3 の群の SO_4/ZrO_2 とを併用する) こともできる。

担体副成分のうちで最も好ましいのは、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアであり、これらを単独で又は 2 種以上を組み合わせ、5～50 質量%含む無機酸化物を使用することが好ましい。

担体副成分の担体中の含有率は、担体基準、酸化物換算で、5～50 質量%、好ましくは 10～40 質量%である。

アルミナと担体副成分とで構成される担体の比表面積、細孔容積及び平均細孔径は、特に制限されないが、耐硫黄性に優れ、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性が高い触媒にするためには、比表面積は 100～600 m^2/g 、好ましくは 200～400 m^2/g 、細孔容積は 0.4～1.2 ml/g 、平均細孔径は 50～200 Å、好ましくは 50～150 Å が適している。

ここで、本願の比表面積は、BET 比表面積 (Braunauer-Emmett-Taylor surface area) により表され、BET 法により測定される。

この担体は、アンモニア-TPD 法で測定される酸量が 0.6~3.5 mmol/g であることが好ましい。

以上の担体に担持させる活性成分は、白金の化合物及びパラジウムの化合物であり、具体的には、塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、磷酸塩、有機酸塩等が挙げられ、好ましくは塩化金属酸塩、塩化物、硝酸塩である。

これらの活性成分のうち、白金の含有量は、触媒基準、元素換算で、0.1~10 質量%、好ましくは 0.2~5 質量%、より好ましくは 0.2~3 質量%である。

白金を、0.1 質量%以上とすることにより、白金に帰属する十分な活性点が得られ、10 質量%以下とすることにより、白金化合物の凝集等を防ぎ、活性金属の分散性を向上させ、コスト的にも好ましい。

パラジウムの含有量は、触媒基準、元素換算で、0.1~20 質量%、好ましくは 0.2~15 質量%、より好ましくは 0.2~10 質量%である。

パラジウムを、0.1 質量%以上とすることにより、パラジウムに起因する効果を十分発現させることができ、20 質量%以下とすることにより、白金のみならず、担体上に存在する反応活性点を被覆することなく、触媒活性の向上がみられる。

貴金属系水素化触媒の活性低下の主な原因は、硫黄による触媒の被毒である。

この硫黄被毒による活性低下を抑制する手段として、本発明における白金とパラジウムとの複合化が、触媒上への硫黄の吸着を押さえることができるため、効果的である。

但し、白金とパラジウムを単に複合化するだけでは、十分な耐硫黄性は得られない。

この耐硫黄性の向上と、触媒活性のより一層の向上を達成するためには、白金とパラジウムの比を特定の範囲に保つ必要がある。

白金とパラジウムの比と、触媒の活性及び耐硫黄性との関係は、白金とパラジウムの質量比が、 $(\text{パラジウム}) / (\text{パラジウム} + \text{白金})$ の値で、0.5~0.8 の範囲にある場合に、十分な耐硫黄性と十分な触媒活性とを得ることができる。

また、これらの活性成分と共に担体に担持させるハロゲンの含有量は、触媒基準、元素換算で、0.05～1.2質量%である。

このハロゲンは、上記の活性成分の化合物として塩化金属酸塩や塩化物等のハロゲン化物を使用する場合、あるいは後述する触媒調製の際に溶媒成分等として塩酸等のハロゲン化物を使用する場合には、これらの化合物に由来するものであってもよいし、ハロゲン化物以外の化合物を使用する場合や、ハロゲン化物に由来するハロゲンのみでは不足する場合には、この化合物と共に他のハロゲン源、例えば、塩素、塩酸、過塩素酸、フッ酸、二酸化塩素、安定化二酸化塩素液、フッ素、フッ化水素酸、酸性フッ化アンモニウム、臭素、臭化アンモニウム、ヨウ素、ヨウ化水素酸等を使用すればよい。

硫黄は、一般に電子を受け取る傾向にあり、電子不足の部分には吸着し難いと推測されている。この考えに基づくと、担体に酸性質を付与すれば、電子が活性金属から担体に移行し、硫黄の吸着が減少すると言う結果が想定される。これにより、触媒の大幅な耐硫黄性の向上が期待できる。

但し、Y型ゼオライト、モルデナイト、鉄シリケートのような強酸点を有する物質を触媒担体として使用すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率が低下する。

従って、担体の酸性質は、複合酸化物の組合せ及びハロゲンの添加により、十分に制御することが重要となる。

ハロゲンは、触媒の酸性質を向上させる作用をなし、触媒が好適な酸性質の値を示す場合には、活性成分の分散性を向上させ、かつ担体上の酸点の量が最適値を示して、硫黄化合物の吸着を促進し、硫黄化合物の脱硫活性を向上させる。

また、触媒表面上へのハロゲンイオンの添加は、プラスにチャージされた白金-パラジウム構造を安定化させる作用をもなす。従って、ハロゲンイオンの添加により、白金-パラジウムは、電子不足の状態となって硫黄の吸着を押さえ、触媒に高い耐硫黄性を付与する。

但し、ハロゲンイオンが過剰に存在すると、原料油の過分解が起こり、生成油の収率を低下させる。

以上の成分からなる触媒において、アンモニア-TPD 法で測定した酸量が、0.4～3 mmol/g であることが好ましい。

ここで、アンモニア-TPD 法とは、試料（すなわち、担体や触媒）の所定量を吸着管に充填し、前処理として不活性ガス流中で所定温度まで所定時間で昇温し、同気流中で同温度で所定時間保持し、室温まで所定時間で降温し、室温、常圧にて所定時間のアンモニア吸着を行った後、上記の不活性ガスを流した状態で、所定の減圧下で所定温度で所定時間の脱気処理を行い、この試料について、所定の昇温速度で、上記の不活性ガス流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、このスペクトルから得られるアンモニア量により酸量を特定する方法を言う。

酸量を、0.4 mmol/g 以上とすることにより、白金族金属の高い分散性が確保でき、また白金族金属の電子密度を減少させることができるため、脱硫活性の向上効果及び耐硫黄性の向上効果を十分に得ることができ、3 mmol/g 以下とすることにより、原料油留分の過分解等の好ましくない副反応を防ぐことができる。

なお、酸量が 0.4～3 mmol/g の範囲内にあり、かつ各成分の含有率が上記した所定の範囲内にある場合に、本発明の目的（軽油の超深度脱硫）をより効果的に達成することができる。

また、上記の触媒は、水素還元処理（通常の貴金属触媒において、その使用に先立って行う一般的な水素還元処理のこと）後、活性金属（白金、パラジウム）の分散度は、CO パルス法で測定して、40～100%であることが好ましい。

活性金属の分散度を 40%以上とすることにより、十分な脱硫活性を得ることができる。なお、この分散度は、高ければ高い程好ましく、活性金属の分散度の理論上の上限は、100%である。

CO パルス法による活性金属の分散度の測定は、水素還元処理後の触媒に CO をパルス法で吸着させ、その量を熱伝導度検出器で測定することにより行う。具体的には、定常後の CO パルスの複数回の平均値と、測定時の各回のパルス面積の差を CO 吸着量とし、CO

の活性金属へのストイキオメトリーを仮定 ($\text{CO}/\text{活性金属} = 1$) して、金属分散度 (露出金属量/仕込み金属量) とする。

更に、上記の触媒では、EXAFS 測定で、Pt-Pt 配位数が Pd-Pd 配位数よりも大きいものが好ましい。

Pt-Pt 配位数が大きい場合、Pt コア-Pd シェル構造をとり、活性点である Pd が水素化脱硫反応に有効に作用する。

上記の触媒は、例えば、酸、水、アルコール類等の溶媒に上記活性成分の化合物、場合によってハロゲン源を溶解させて調製した溶液に、上記担体を含浸させる含浸処理を 1 回以上行い、担体に活性成分及びハロゲンを担持させる含浸法により調製することができる。

このときの溶媒は、例えば、塩酸、硝酸、硫酸等の酸性溶媒を使用することができる。

含浸処理後に、乾燥、焼成が行われるが、含浸処理の回数が複数になる場合には、含浸処理毎に、乾燥、焼成を行ってもよい。

なお、白金化合物とパラジウム化合物、あるいはハロゲン源を含浸させる順序は、特に制限はなく、白金化合物、パラジウム化合物、ハロゲン源を順番は問わないが順々に含浸させてもよいし、同時に含浸させてもよい。

酸性質や細孔の性状等の製品触媒の特性の面、あるいは操作性の面からは、同時に含浸させることが好ましい。

他の調製方法としては、担体として成形する前の担体材料に、活性成分の一部あるいは全部、場合によってハロゲン源の一部あるいは全部を混合し、一体的に成形する混練法、あるいは共沈法等が挙げられる。

このような調製方法によって調製される触媒は、触媒としての機能が発現する限り、その比表面積、細孔容積、平均細孔径及び細孔径分布は、特に制限されないが、前述した担体と同様に、炭化水素油に対する水素化活性及び脱硫活性を高めるためには、比表面積は $100 \sim 600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は $0.4 \sim 1.2 \text{ ml/g}$ 、好ましくは $0.45 \sim 0.9 \text{ ml/g}$ 、平均細孔径は $50 \sim 200 \text{ \AA}$ 、好ましくは $50 \sim 150 \text{ \AA}$ 、細孔径分布 (すな

わち、平均細孔径 $\pm 15 \text{ \AA}$ の細孔径を有する細孔の割合)は70%以上、好ましくは80%以上である。

以上の触媒を用する本発明の軽油の水素化処理方法は、3~8 MPaの水素分圧、150~370℃、好ましくは200~370℃の温度、0.3~5.0 h^{-1} の液空間速度、100~1000 L/Lの水素/オイル比の条件で、以上の触媒と芳香族化合物を含む軽油留分とを接触させて、芳香族化合物の核水素化を行って芳香族分を減少し、また難脱硫性等の硫黄化合物分を減少する方法である。

なお、この芳香族化合物を含む軽油留分の代表的な性状は、前述の本発明の触媒が適用できる原料油の性状例として挙げたものと同じである。

本発明の水素化処理方法を、商業規模で行うには、本発明の触媒の固定床、移動床、あるいは流動床式の触媒層を反応器内に形成し、この反応器内に原料油を導入し、上記の条件下で水素化反応を行えばよい。

最も一般的には、固定床式触媒層を反応器内に形成し、原料油を反応器の上部に導入し、固定床を上から下に通過させ、反応器の下部から生成物を流出させるものか、反対に原料油を反応器の下部に導入し、固定床を下から上に通過させ、反応器の上部から生成物を流出させるものである。

本発明の触媒は、単独の反応器に充填して一段の水素化処理を行う場合、幾つかの反応器に充填して多段の連続した水素化処理を行う場合のいずれにも使用することができる。

特に、原料油が比較的重質の場合には、多段の水素化処理を行うのが好ましい。

また、本発明の水素化処理方法においては、第一脱硫工程として(以下「第一工程」と略記する)、沸点範囲が160~400℃の直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油の接触反応を、水素分圧3~7 MPa、温度200~400℃、液空間速度0.5~5.0 h^{-1} 、水素/オイル比100~1000 L/Lの条件で、無機酸化物からなる担体に、触媒基準、酸化物換算で、10~25質量%の周期律表第6a族から選ばれる少なくとも1種の金属、及び0.1~6質量%の周期律表第8族から選ばれる少なくとも1種の金属を含有させた触媒の存在

下で行い、該工程後の油中の硫黄化合物を 0.2 質量%以下とし、次いで、第二脱硫工程として（以下「第二工程」と略記する）、該工程後の油の接触反応を、水素分圧 3~8 MPa、温度 150~370℃、液空間速度 0.3~5.0 h⁻¹ の条件で、アルミナを含有する無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1~10 質量%の白金、0.1~20 質量%のパラジウム、及び 0.05~1.2 質量%のハロゲンを含有させた触媒の存在下で行うことができる。

本発明の原料油は、直留軽油又は該軽油と他の炭化水素油とのブレンド油であって、沸点範囲が 160~400℃のものである。

他の炭化水素油としては、接触分解軽油、熱分解軽油、水素化処理軽油、脱硫処理軽油等が挙げられる。

沸点が 400℃以下の原料油を使用することにより、4,6-DMDBT 以上の重質難脱硫性硫黄化合物量を大幅に増加させることがなく、第一、第二工程を適度な温度で行うことができ、良好な生成油の色相が得られる。また、沸点が 160℃以上の原料油を使用することにより、生成油の高いセタン価が得られる。

本発明の第一工程（深度脱硫工程）は、原料油の硫黄分の除去を主な目的とするもので、脱硫触媒により水素化脱硫処理する工程である。

第一工程の反応条件は、水素分圧 3~7 MPa、好ましくは 4~7 MPa、温度 200~400℃、好ましくは 250~380℃、液空間速度 0.5~5.0 h⁻¹、好ましくは 1.0~3.0 h⁻¹、水素/オイル比 100~1000 L/L、好ましくは 200~300 L/L である。

水素分圧を 3 MPa 以上とすることにより、触媒の脱硫活性を向上させると共に生成油の良好な色相が得られ、7 MPa 以下とすることにより、設備の耐圧を高める必要なしに脱硫を行うことができる。

反応温度を 200℃以上とすることにより、触媒の脱硫活性を向上させ、400℃以下とすることにより、脱硫活性が飽和せずに、生成油の色相が向上する。

液空間速度を 5.0 h⁻¹ 以下とすることにより、触媒と原料油の適度な接触時間により、脱硫反応が十分に行われ、生成油の残留硫黄分が少なくなり、0.5 h⁻¹ 以上とすることにより、十分な接触時間が得られ、処理効率が向上する。

水素/オイル比を 100 L/L 以上とすることにより、脱硫反応が十分に進み、1000 L/L 以下とすることにより、過剰の水素を消費する必要が無いので、処理コストを減少させることができる。

第一工程で使用する触媒の担体を構成する無機酸化物としては、種々のものが使用でき、例えば、シリカ、アルミナ、ボリア、マグネシア、チタニア、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア、シリカ-ベリリア、シリカ-チタニア、シリカ-ボリア、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリア、アルミナ-クロミア、チタニア-ジルコニア、シリカ-アルミナ-トリア、シリカ-アルミナ-ジルコニア、シリカ-アルミナ-マグネシア、シリカ-マグネシア-ジルコニア等が挙げられ、これらは単独で又は 2 種以上の混合物が挙げられる。

これらの無機酸化物のうち、好ましくは、アルミナ、シリカ-アルミナ、アルミナ-チタニア、アルミナ-ボリア、アルミナ-ジルコニアであり、特に好ましくは、 γ -アルミナである。

上記担体に担持させる一方の活性成分である 6a 族金属から選ばれる少なくとも 1 種は、例えば、モリブデン、タングステン等であり、その担持量は、触媒基準、酸化物換算で、10~25 質量%である。

6a 族金属を 10 質量%以上とすることにより、活性点として働く 6a 族金属の十分な絶対量が得られ、脱硫活性が向上し、25 質量%以下とすることにより、金属の凝集を防止し、活性点の数を増加させ、脱硫活性が向上する。

他方の活性成分である 8 族金属から選ばれる少なくとも 1 種は、例えば、コバルト、ニッケル等であり、その担持量は、触媒基準、酸化物換算で、0.1~6 質量%である。

8 族金属を 0.1 質量%以上とすることにより、十分な脱硫活性が得られ、6 質量%以下とすることにより、脱硫活性が飽和することはない。

なお、必要に応じて、上記の 6a 族金属及び 8 族金属に加えて、リン、ホウ素、亜鉛、ジルコニウム等を含ませることができる。

上記の脱硫触媒の平均細孔径は、小さすぎると、所期の脱硫活性が得られず、大きすぎると、細孔内への硫黄化合物の拡散性は良いものの、触媒の有効表面積が小さくなり、脱硫活性が低下するため、約 60～90 Å とすることが好ましい。

本発明では、以上の第一工程後の生成油中の硫黄化合物が 0.2 質量%以下とすることが重要である。

該油中の硫黄化合物を 0.2 質量%以下とすることにより、後述する第二工程（超深度脱硫工程）における水素化脱硫反応が十分に進行し、また該第二工程で使用する触媒の水素化活性能及び触媒寿命が十分なものとなる。

硫黄化合物の含有量の下限值は、特に制限しないが、現在一般に供給される直留軽油又は該軽油と他の炭化水素油とのブレンド油の上記条件の第一工程で容易かつ確実に達成できる程度の量であればよく、具体的には約 0.045 質量%を挙げることができる。

上記の第一工程後に、本発明では、該工程で生成する硫化水素ガス、アンモニアガス等を除去するために、脱ガス工程を設けることが好ましい。

この脱ガス工程は、ガスセパレーター、ガストリッパ等の、一般に使用されている油-ガス分離装置を使用して行うことができる。

上記の第一工程又は上記の脱ガス工程後に行う第二工程（超深度脱硫工程）は、特開平 10-235198 号、同 11-189776 号に開示された触媒を使用し、これらに開示された条件に従って行う。すなわち、第二工程で使用する触媒は、先に記載した本発明の触媒と同様の性質を有するが、結晶子径は特に限定されない。しかしながら、本発明の触媒と同様、結晶子径が 20～40 Å であることが好ましい。また、本明細書において、第二工程で使用する触媒のその他の条件は、特に断りがない限り、先に記載した結晶子径が 20～40 Å の本発明の上記触媒と条件と同一である。

また、担体主成分であるアルミナが上記範囲内の結晶子径を有する結晶性アルミナを含む場合、上記のような効果以外に、触媒を再生するに際して、該再生工程で結晶構造が破壊されることがなく、かつ新規な触媒と同等の性能を有するまでに再生することができる効果をも発現する。

従って、本発明では、上記の結晶子径を有する結晶性アルミナを含むアルミナを使用することによって、脱硫活性を最大限に引き出せる触媒細孔分布を形成することができると共に、この最大限の脱硫活性を有する触媒を繰り返し再生することができる効果を奏することとなる。

第二工程で使用する触媒において、上記と同様な担体副成分を含んでもよいが、担体副成分の担体中の含有率は、担体基準、酸化物換算で、1～60 質量%、好ましくは 1～20 質量%である。

第二工程で使用する触媒は、再生したものであってもよい。

この再生は、空気分圧 0.05～5 MPa、温度 200～800℃での析出コーク除去反応により行われる。

すなわち、上記の空気分圧、温度で使用済み触媒を処理することにより、該触媒上に析出しているコークが燃焼除去され、該触媒を、新規触媒と同等の性能を有するまでに再生することができる。

また、上記の析出コーク除去反応を行った後の再生触媒は、更に、塩素化合物の存在下、温度 200～800℃で処理し、活性金属の高分散化処理に付したものが好ましい。

この塩素化合物としては、無機塩化物として塩酸、有機塩化物としてエチレンジクロライド、メチルクロライド、メチレンクロライド、トリクロロエチレン等が使用でき、好ましくはエチレンジクロライドである。

これらの塩素化合物を灯油等に混合し、上記の析出コーク除去反応を行った後の再生触媒層に導入し、200～800℃で処理することにより、析出コーク除去した再生触媒中の活性金属を、新規な触媒と同等の高分散状態とすることができる。

更に、上記の析出コーク除去反応と活性金属の高分散化とは同時に行うこともできる。

すなわち、空気分圧 0.05～5 MPa、温度 200～800℃、上記塩素化合物の存在下で、使用済み触媒を処理すれば、使用済み触媒上に析出しているコークが燃焼除去されると同時に、該触媒中の活性金属を高い分散状態とすることができる。

上述した各工程からなる本発明の軽油の高品質化処理法は、原料油を特定の条件で深度脱硫し、続いて必要に応じて脱ガス（硫化水素やアンモニウム等の除去）を行った後、特定の条件で更に超深度脱硫することにより、高いセタン価と良好なカラーを有し、しかも残留硫黄分が 10 ppm と極めて低い軽油留分として高品質化する方法である。

この一連の工程は、例えば、高压流通式反応器に移動床又は流動床式触媒層を形成した通常の反応装置と、通常のカス分離装置とを使用し、しかも比較的マイルドな反応条件で行われる。

本発明を実施例により、さらに詳細に述べ、具体的に説明するが、本発明の範囲は実施例によって限定されるものではない。

実施例を示す前に、物性等の機器分析手法をまとめて示す。

結晶性アルミナの結晶子径測定要領：

X 線回折により測定した。測定は、理学電機社製の XRD (RINT) を使用して以下の条件で行い、測定結果は、以下の要領で解析した。

測定条件：

電球	; Cu
管電圧	; 50 kV
管電流	; 150 mA
ゴニオメータ	; RINT2000 縦型ゴニオメータ
発散スリット	; 1deg.
散乱スリット	; 1deg.
受光スリット	; 0.15 mm
スキャンモード	; 0.25°/min.
スキャンステップ	; 0.02°
回転速度	; 20.00 rpm
スキャンレンジ	; 5~90°

測定結果の解析：

結晶性アルミナの結晶子径は、 $2\theta = 67^\circ$ のピークの半価幅から、上記の Scherrer の式により算出した。標準物質は、Si パウダーを使用した。

アンモニア-TPD 法の測定要領：

日本ベル社製のアンモニア-TPD 装置を使用し、試料 0.1 g を吸着管に充填し、前処理として He 気流中で 500℃まで 50 分間かけて昇温し、同気流中で 500℃で 1 時間保持し、室温まで 11 分 30 秒間で降温し、室温、常圧にて 15 分間アンモニアを吸着させた後、He を流した状態で、150 Torr の減圧下で 100℃で 12 分 30 秒間、脱気処理を行った。この脱気後の試料について、昇温速度 10℃/分で、He 気流中で、アンモニア脱離スペクトルを観測し、全アンモニア脱離量を求め、酸量とした。

CO パルス法での活性金属分散度の測定要領：

大倉理研社製の CO 吸着測定装置 (R-6015) を使用し、次の要領で触媒の前処理、パルス法での CO 吸着、吸着量の測定、測定結果の解析を行った。

触媒の前処理（水素還元処理）：

触媒を空気雰囲気下、120℃で 2 時間乾燥後、100 mg をパルス法での CO 吸着測定用セルに入れ、水素気流中 (30 cm³/min) で 350℃まで 60 分かけて昇温し、同温度で 120 分保持し、続いて同気流中で 50℃まで 60 分かけて降温した。

CO 吸着量測定：

50℃にて、パルス法にて CO を触媒上へ吸着させ、その量を熱伝導度検出器で測定した。

測定結果の解析：

触媒学会参照触媒委員会の方法に準じて解析した。

具体的には、定常後の CO パルスの 3 回の平均値と、測定時の各回のパルス面積の差を CO 吸着量とし、CO の活性金属へのストイキオメトリーを仮定 (CO/活性金属 = 1) して、金属分散度 (露出金属量/仕込み金属量) とした。

EXAFS 測定要領：

次の要領で触媒の前処理、EXAFS の測定、測定結果の解析を行った。

触媒の前処理：

*in-situ*セルに粉碎した触媒を入れ、120℃で空気気流中 30 分乾燥し窒素ガスで置換後、雰囲気ガスを H₂ (流量は、約 50 ml/min) に切り換え、350℃まで 2℃/min で昇温した後、2 h 保持した。その後、同雰囲気下で常温まで降温し、油拡散ポンプを用いて 10⁻³ Torr まで脱気した。

EXAFS の測定：

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所・放射光実験施設の硬 X 線ビームラインを使用し、透過型 XAFS 測定装置 (BL-10B) において室温で Pt LIII 吸収端および Pd K 吸収端を測定した。

測定結果の解析：

各結合の原子間距離および平均配位原子数 (配位数) は、経験パラメータ及び理論パラメータを用いて EXAFS スペクトルの逆フーリエ変換・カーブフィッティングを行い算出した。

Pt-Pt、Pd-O、Pd-Cl、Pd-Pd の（経験）パラメータ（後方散乱振幅、位相因子）は、構造が既知である Pt foil 及び PdO、PdCl₂、Pd foil の EXAFS スペクトルの逆フーリエ変換・カーブフィッティングを行い算出した。

Pt-Pd、Pd-Pt については、プログラム（FEFF Ver6.0）を用いて（理論）パラメータを算出した。

各試料のフーリエ変換および逆フーリエ変換を施す範囲は、 $3.1 \sim 11.3 \text{ \AA}^{-1}$ (k3) ($\Delta k = 8.2$)、 $4 \sim 11 \text{ \AA}^{-1}$ (k3) ($\Delta k = 7$) に統一した。

実施例 1

細孔容積 0.71 ml/g、比表面積 363 m²/g のシリカ-アルミナ（シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g）37.60 g に、10%塩酸水溶液 31.26 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、約 25℃で 2 時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて、先ず 120℃で約 1 時間乾燥し、次いで 500℃で 4 時間焼成して、触媒 A を得た。

触媒 A は、Pt (0.51 質量%)-Pd (0.97 質量%)-Cl (0.57 質量%)/SiO₂-Al₂O₃ (97.95 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.66 であり、比表面積 282 m²/g、細孔容積 0.73 ml/g、平均細孔直径 67 Å、細孔分布 74%（平均細孔直径 ± 20 Å）、酸量 0.47 mmol/g、γ-アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 60%、Pt-Pt 配位数 4.2、Pd-Pd 配位数 1.4 であった。

実施例 2

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 380 m²/g のシリカ-アルミナ（シリカ/アルミナ質量比 = 10/90、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g）37.60 g に、10%塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 B を得た。

触媒 B は、Pt (0.50 質量%)-Pd (0.99 質量%)-Cl (0.48 質量%)/SiO₂-Al₂O₃ (98.03 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.66 であり、比表面積 325 m²/g、細孔容積 0.75 ml/g、平均細

孔直径 69 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.48 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 35 Å、金属分散度 54%であった。

実施例 3

細孔容積 0.69 ml/g、比表面積 338 m²/g のシリカ-アルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 40/60、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.60 g に、10%塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 C を得た。

触媒 C は、Pt (0.48 質量%) - Pd (0.99 質量%) - Cl (0.48 質量%) / SiO₂-Al₂O₃ (98.05 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.66 であり、比表面積 279 m²/g、細孔容積 0.57 ml/g、平均細孔直径 77 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.48 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 31 Å、金属分散度 58%、Pt-Pt 配位数 4.3、Pd-Pd 配位数 1.3 であった。

実施例 4

細孔容積 0.74 ml/g、比表面積 374 m²/g のボリア-アルミナ (ボリア/アルミナ質量比 = 10/90、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.60 g に、10%塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 D を得た。

触媒 D は、Pt (0.49 質量%) - Pd (0.97 質量%) - Cl (0.49 質量%) / B₂O₃-Al₂O₃ (98.05 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.66 であり、比表面積 325 m²/g、細孔容積 0.48 ml/g、平均細孔直径 70 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.52 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 29 Å、金属分散度 53%、Pt-Pt 配位数 4.1、Pd-Pd 配位数 1.8 であった。

実施例 5

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 380 m²/g のシリカ-アルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.29 g に、10%塩酸水溶

液 30.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.31 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 E を得た。

触媒 E は、Pt (0.48 質量%) - Pd (0.51 質量%) - Cl (0.46 質量%) / SiO₂-Al₂O₃ (98.55 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.52 であり、比表面積 287 m²/g、細孔容積 0.72 ml/g、平均細孔直径 66 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.52 mmol/g、γ-アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 62% であった。

実施例 6

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 380 m²/g のシリカ-アルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 36.73 g に、10% 塩酸水溶液 30.49 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 1.26 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 F を得た。

触媒 F は、Pt (0.52 質量%) - Pd (1.98 質量%) - Cl (0.48 質量%) / SiO₂-Al₂O₃ (97.02 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.79 であり、比表面積 287 m²/g、細孔容積 0.72 ml/g、平均細孔直径 66 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.45 mmol/g、γ-アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 53% であった。

実施例 7

細孔容積 0.72 ml/g、比表面積 286 m²/g のチタニア-ジルコニア-アルミナ (チタニア/ジルコニア/アルミナ質量比 = 10/10/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.59 mmol/g) 37.60 g に、10% 塩酸水溶液 31.26 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 G を得た。

触媒 G は、Pt (0.49 質量%) - Pd (1.00 質量%) - Cl (0.48 質量%) / TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ (98.03 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.67 であり、比表面積 267 m²/g、細孔容積 0.68 ml/g、

平均細孔直径 75 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.43 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 51%であった。

比較例 1

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 380 m²/g のアルミナ (直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.60 g に、10%塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 a を得た。

触媒 a は、Pt (0.50 質量%) - Pd (1.00 質量%) - Cl (0.43 質量%) / Al₂O₃ (98.07 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.67 であり、比表面積 320 m²/g、細孔容積 0.65 ml/g、平均細孔直径 70 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.41 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 41 Å、金属分散度 50%であった。

比較例 2

細孔容積 0.71 ml/g、比表面積 363 m²/g のシリカ-アルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.60 g に、イオン交換水 31.26 g にテトラアンミン白金 (II) 塩化物水和物 0.34 g とテトラアンミンパラジウム (II) 塩化物水和物 0.95 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 b を得た。

触媒 b は、Pt (0.49 質量%) - Pd (1.01 質量%) - Cl (0.41 質量%) / SiO₂-Al₂O₃ (98.09 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.67 であり、比表面積 290 m²/g、細孔容積 0.66 ml/g、平均細孔直径 66 Å、細孔分布 73% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.46 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 15%であった。

比較例 3

細孔容積 1.18 ml/g、比表面積 578 m²/g のシリカ-アルミナ（シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 1.12 mmol/g）37.60 g に、10%塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 c を得た。

触媒 c は、Pt (0.49 質量%)-Pd (0.98 質量%)-Cl (0.46 質量%)/SiO₂-Al₂O₃ (98.07 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.67 であり、比表面積 462 m²/g、細孔容積 0.70 ml/g、平均細孔直径 54 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.82 mmol/g、γ-アルミナ結晶子径 0 Å、金属分散度 60%であった。

比較例 4

細孔容積 0.54 ml/g、比表面積 582 m²/g の H 型の USY ゼオライト（ゼオライトのシリカ/アルミナ mol 比 = 36、ユニットセルサイズ = 24.18 Å、酸量 0.08 mmol/g）37.29 g に、10%塩酸水溶液 22.10 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.31 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 d を得た。

触媒 d は、Pt (0.51 質量%)-Pd (0.50 質量%)-Cl (0.34 質量%)/ゼオライト (98.65 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.50 であり、比表面積 484 m²/g、細孔容積 0.49 ml/g、酸量 0.06 mmol/g、金属分散度 57%であった。

比較例 5

細孔容積 0.97 ml/g、比表面積 342 m²/g のシリカ-アルミナ（シリカ/アルミナ質量比 = 88/12、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.09 mmol/g）37.29 g に、10%塩酸水溶液 36.17 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.31 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 e を得た。

触媒 e は、Pt (0.50 質量%)–Pd (0.49 質量%)–Cl (0.34 質量%)/SiO₂–Al₂O₃ (98.67 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.49 であり、比表面積 484 m²/g、細孔容積 0.49 ml/g、酸量 0.06 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 0 Å、金属分散度 51%であった。

比較例 6

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 380 m²/g のシリカ–アルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 48.25 g に、10%塩酸水溶液 34.25 g に塩化白金酸 6 水和物 0.6437 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 f を得た。

触媒 f は、Pt (0.52 質量%)–Cl (0.17 質量%)/SiO₂–Al₂O₃ (99.31 質量%) であり、比表面積 306 m²/g、細孔容積 0.72 ml/g、平均細孔直径 65 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.53 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 60%であった。

比較例 7

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 380 m²/g のシリカ–アルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 47.63 g に、10%塩酸水溶液 39.53 g に塩化白金酸 6 水和物 0.6371 g、塩化パラジウム 0.22 g を溶解させた溶液を含浸し、実施例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 g を得た。

触媒 g は、Pt (0.57 質量%)–Pd (0.27 質量%)–Cl (0.12 質量%)/SiO₂–Al₂O₃ (99.04 質量%)、(Pd)/(Pd+Pt) 0.32 であり、比表面積 287 m²/g、細孔容積 0.71 ml/g、平均細孔直径 66 Å、細孔分布 75% (平均細孔直径 ± 20 Å)、酸量 0.50 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 62%であった。

脱硫処理直留軽油の水素化脱硫反応：

上記の実施例及び比較例で調製した触媒を用い、以下の要領にて、下記性状の脱硫処理直留軽油の水素化処理を行った。

すなわち、先ず、触媒を高圧流通式反応装置の反応器に充填して固定床式触媒層を形成し、下記の前処理条件で前処理した。

次に、反応温度に加熱した原料油と水素含有ガスとの混合流体を、反応器の上部より導入して、下記の条件で水素化脱硫反応を進行させ、生成した生成油とガスの混合流体を反応器の下部より留出させ、気液分離器で生成油を分離した。

触媒前処理条件：

圧力（水素分圧）	； 4.9 MPa
雰囲気	； 水素ガス流通下
温度	； 150℃で 1.5 h 維持、次いで 350℃で 2 h 維持のステップ昇温

水素化脱硫反応条件：

反応温度	； 300、320、340℃
圧力（水素分圧）	； 4.9 MPa
液空間速度	； 1.5 h ⁻¹
水素/オイル比	； 560 L/L

原料油（1）：

油種	； 脱硫処理直留軽油
比重（15/4℃）	； 0.8392
流動点（℃）	； 0.0
曇り点（℃）	； 2.0
動粘度（30℃）	； 5.333（cSt）
蒸留性状	； 初留点が 216.5℃、50%点が 296.0℃、 90%点が 350.5℃、終点が 374.5℃
硫黄分	； 395 質量 ppm

窒素分	; 71 容量 ppm
飽和炭化水素成分	; 74.3 容量%
全芳香族成分	; 25.7 容量%
一環芳香族分	; 23.7 容量%
二環芳香族分	; 1.7 容量%
三環芳香族分	; 0.3 容量%
セイボルトカラー	; +2.0
セタン指数	; 60.5

原料油 (2) :

油種	; 脱硫処理直留軽油
比重 (15/4℃)	; 0.8392
流動点 (℃)	; -2.5
曇り点 (℃)	; 2.0
動粘度 (30℃)	; 5.209 (cSt)
蒸留性状	; 初留点が 212.5℃、50%点が 295.5℃、 90%点が 349.5℃、終点が 368.5℃
硫黄分	; 100 質量 ppm
窒素分	; 16 容量 ppm
飽和炭化水素成分	; 76.5 容量%
全芳香族成分	; 23.5 容量%
一環芳香族分	; 21.3 容量%
二環芳香族分	; 2.0 容量%
三環芳香族分	; 0.2 容量%
セイボルトカラー	; -5.0
セタン指数	; 59.9

反応結果については、以下の方法で解析した。

300、320、340℃の各反応温度で反応装置をそれぞれ運転し、6 日経過した時点でそれぞれの生成油試料を採取し、その性状を分析し、脱硫率、脱硫反応速度定数、脱芳香族率、脱芳香族反応速度定数等を以下のようにして求めた。

これらの結果は、表 1～3 の通りであった。

(1) 脱硫率 (HDS) (%) :

原料中の硫黄分を脱硫反応によって硫化水素に転換することにより、原料油から消失した硫黄分の割合を脱硫率と定義し、原料油及び生成油の硫黄分析値から以下の式により算出した。

(2) 脱硫反応速度定数 (Ks) :

生成油の硫黄分 (Sp) の減少量に対して、1 次の反応次数を得る反応速度式の定数を脱硫反応速度定数 (Ks) とする。

なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。

$$\text{脱硫率 (\%)} = ((100 - S_p) / S_f) \times 100$$

$$\text{脱硫反応速度定数} = \ln (S_f / S_p) \times (\text{LHSV})$$

式中、Sf : 原料油中の硫黄分 (質量%)

Sp : 反応生成油中の硫黄分 (質量%)

LHSV : 液空間速度 (h^{-1})

$$\text{比活性 (\%)} = (\text{各脱硫反応速度定数} / \text{比較触媒 a の脱硫反応速度定数}) \times 100$$

(3) 脱芳香族率 (HDA) (%) :

脱芳香族率は、処理油中の芳香族分が低減した割合と定義した。

(4) 脱芳香族反応速度定数 (K_a) :

生成油の芳香族分 (A_p) の減少量に対して、1 次の反応次数を得る反応速度式の定数を脱芳香族反応速度定数 (K_a) とする。

なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。

$$\text{脱芳香族率 (\%)} = ((100 - A_p) / A_f) \times 100$$

$$\text{脱硫反応速度定数} = \ln(A_f / A_p) \times (\text{LHSV})$$

式中、 A_f : 原料油中の芳香族分 (質量%)

A_p : 反応生成油中の芳香族分 (質量%)

LHSV : 液空間速度 (h^{-1})

$$\text{比活性 (\%)} = (\text{各水素化反応速度定数} / \text{比較触媒 a の水素化反応速度定数}) \times 100$$

表 1

	実施例						
原料油	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
触媒	A	B	C	D	E	F	G
反応温度 (°C)	300	300	300	300	300	300	300
硫黄分 (質量 ppm)	42	104	47	84	126	34	65
脱硫率 (%)	89.4	73.7	88.1	78.7	68.1	91.4	83.5
脱硫速度定数	3.40	2.01	3.19	2.34	1.72	3.69	2.72
比活性	262	155	245	180	132	284	209
芳香族分 (容量%)	6.7	10.6	7.3	9.8	12.3	5.9	8.4
二環芳香族分 (容量%)	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
三環芳香族分 (容量%)	0	0	0	0	0	0	0
脱芳香族率 (%)	73.9	58.8	71.6	61.9	52.1	77.0	67.3
脱芳香族速度定数	2.02	1.32	1.89	1.44	1.10	2.22	1.67
比活性	265	174	249	189	145	292	220
	比較例						
原料油	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
触媒	a	b	c	d	e	f	g
反応温度 (°C)	300	300	300	300	300	300	300
硫黄分 (質量 ppm)	166	250	190	296	330	331	220
脱硫率 (%)	58.0	36.7	51.9	25.1	16.5	16.5	44.3
脱硫速度定数	1.30	0.69	1.10	0.43	0.27	0.27	0.88
比活性	100	53	85	33	21	21	68
芳香族分 (容量%)	15.5	19.8	17.0	21.5	23.4	23.6	18.3
二環芳香族分 (容量%)	0.5	0.9	0.6	1.8	1.7	1.8	0.6
三環芳香族分 (容量%)	0	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0
脱芳香族率 (%)	39.7	23.0	33.9	16.3	8.9	8.2	28.8
脱芳香族速度定数	0.76	0.40	0.62	0.27	0.14	0.13	0.51
比活性	100	53	82	36	18	17	67

表 2

	実施例		比較例
原料油	(1)	(1)	(1)
触媒	A	F	a
反応温度 (°C)	320	320	320
硫黄分 (質量 ppm)	20	16	130
脱硫率 (%)	94.9	95.9	67.1
脱硫速度定数	4.5	4.81	1.67
比活性	269	288	100
芳香族分 (容量%)	5.4	4.8	14.5
二環芳香族分 (容量%)	0.2	0.2	0.5
三環芳香族分 (容量%)	0	0	0
脱芳香族率 (%)	79.0	81.3	43.6
脱芳香族速度定数	2.34	2.52	0.86
比活性	272	293	100
	実施例		比較例
原料油	(1)	(1)	(1)
触媒	A	F	a
反応温度 (°C)	340	340	340
硫黄分 (質量 ppm)	2	2	62
脱硫率 (%)	99.5	99.5	84.3
脱硫速度定数	7.93	7.93	2.78
比活性	285	285	100
芳香族分 (容量%)	3.9	3.6	12.4
二環芳香族分 (容量%)	0.2	0.1	0.5
三環芳香族分 (容量%)	0	0	0
脱芳香族率 (%)	84.8	86.0	51.8
脱芳香族速度定数	2.83	2.95	1.09
比活性	259	271	100

表 3

	実施例		比較例
原料油	(2)	(2)	(2)
触媒	A	F	d
反応温度 (°C)	300	300	300
硫黄分 (質量 ppm)	2	1	72
脱硫率 (%)	99.98	99.99	28.0
脱硫速度定数	5.87	6.91	0.49
比活性	1198	1410	100
芳香族分 (容量%)	0.8	0.6	15.2
二環芳香族分 (容量%)	0	0	0.5
三環芳香族分 (容量%)	0	0	0
脱芳香族率 (%)	96.6	97.4	35.3
脱芳香族速度定数	5.07	5.50	0.67
比活性	757	821	100
	実施例		比較例
原料油	(2)	(2)	(2)
触媒	A	F	a
反応温度 (°C)	320	320	320
硫黄分 (質量 ppm)	0	0	52
脱硫率 (%)	100	100	48.0
脱硫速度定数	>10.36	>10.36	0.98
比活性	>1000	>1000	100
芳香族分 (容量%)	1.3	1.2	15.9
二環芳香族分 (容量%)	0	0	0.5
三環芳香族分 (容量%)	0	0	0
脱芳香族率 (%)	94.5	94.9	32.3
脱芳香族速度定数	4.34	4.46	0.59
比活性	735	756	100

製造例 1

第一工程用の触媒：

細孔容積 0.70 ml/g、比表面積 359 m²/g、平均細孔直径 70 Å のシリカ-アルミナ担体 (シリカ/アルミナ質量比 = 1/99) 50.00 g に、炭酸コバルト 5.51 g、モリブドリン酸 19.02 g、オルトリン酸 1.95 g をイオン交換水 38.5 g に溶解した水溶液を含浸し、約

25℃で約2時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて500℃で4時間焼成して触媒 i を得た。

触媒 i は、CoO (5 質量%) - MoO₃ (20 質量%) - P₂O₅ (3 質量%) / SiO₂ - Al₂O₃ (72 質量%) であり、比表面積 253 m²/g、細孔容積 0.5 ml/g、平均細孔直径 85 Å、細孔分布 81%、最密充填かさ密度 (CBD: Compacted Bulk Density) 0.83 g/ml であった。

製造例 2

第一工程用の触媒:

細孔容積 0.70 ml/g、比表面積 359 m²/g、平均細孔直径 70 Å のシリカ-アルミナ担体 (シリカ/アルミナ質量比 = 1/99) 50.00 g に、パラモリブデン酸アンモニウム 16.3542 g をイオン交換水 38.5 g に溶解した水溶液を含浸し、約 25℃で約 2 時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて 500℃で 4 時間焼成した。

次いで、硝酸ニッケル 5.6084 g をイオン交換水 38.5 g に溶解した水溶液を含浸し、約 25℃で約 2 時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて 500℃で 4 時間焼成して触媒 ii を得た。

触媒 ii は、NiO (5 質量%) - MoO₃ (20 質量%) - P₂O₅ (3 質量%) / SiO₂ - Al₂O₃ (72 質量%) であり、比表面積 248 m²/g、細孔容積 0.52 ml/g、平均細孔直径 87 Å、細孔分布 78%、CBD 0.82 g/ml であった。

実施例 8

第二工程用の触媒:

細孔容積 0.71 ml/g、比表面積 363 m²/g のシリカ-アルミナ (シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.60 g に、10%塩酸水溶液 31.26 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、約 25℃で 2 時間保持した後、風乾し、マッフル炉にて、先ず 120℃で約 1 時間乾燥し、次いで 500℃で 4 時間焼成して、触媒 I を得た。

触媒 I は、Pt (0.51 質量%)-Pd (0.97 質量%)-Cl (0.57 質量%)/SiO₂-Al₂O₃ (97.95 質量%) であり、比表面積 282 m²/g、細孔容積 0.73 ml/g、平均細孔直径 67 Å、細孔分布 74%、酸量 0.47 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 60%、Pt-Pt 配位数 4.2、Pd-Pd 配位数 1.4 であった。

実施例 9

第二工程用の触媒：

細孔容積 0.74 ml/g、比表面積 374 m²/g のボリア-アルミナ (ボリア/アルミナ質量比 = 10/90、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.60 g に、10%塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、製造例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 II を得た。

触媒 II は、Pt (0.50 質量%)-Pd (0.99 質量%)-Cl (0.48 質量%)/B₂O₃-Al₂O₃ (98.03 質量%) であり、比表面積 325 m²/g、細孔容積 0.48 ml/g、平均細孔直径 70 Å、細孔分布 75%、酸量 0.52 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 29 Å、金属分散度 53% であった。

比較例 8

細孔容積 0.73 ml/g、比表面積 380 m²/g のアルミナ (直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g) 37.60 g に、10%塩酸水溶液 51.95 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.63 g を溶解させた溶液を含浸し、製造例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 III を得た。

触媒 III は、Pt (0.50 質量%)-Pd (1.00 質量%)-Cl (0.43 質量%)/Al₂O₃ (98.07 質量%) であり、比表面積 320 m²/g、細孔容積 0.65 ml/g、平均細孔直径 70 Å、細孔分布 75%、酸量 0.41 mmol/g、 γ -アルミナ結晶子径 41 Å、金属分散度 50% であった。

比較例 9

細孔容積 0.71 ml/g、比表面積 363 m²/g のシリカ-アルミナ（シリカ/アルミナ質量比 = 20/80、直径 1/16 インチの柱状成型物、酸量 0.66 mmol/g）37.60 g に、イオン交換水 31.26 g にテトラアンミン白金（II）塩化物水和物 0.34 g とテトラアンミンパラジウム（II）塩化物水和物 0.95 g を溶解させた溶液を含浸し、製造例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 IV を得た。

触媒 IV は、Pt (0.49 質量%)-Pd (1.01 質量%)-Cl (0.41 質量%)/SiO₂-Al₂O₃ (98.09 質量%) であり、比表面積 290 m²/g、細孔容積 0.66 ml/g、平均細孔直径 66 Å、細孔分布 73%、酸量 0.46 mmol/g、γ-アルミナ結晶子径 33 Å、金属分散度 15%であった。

比較例 10

細孔容積 0.54 ml/g、比表面積 582 m²/g の H 型の USY ゼオライト（ゼオライトのシリカ/アルミナ mol 比 = 36、ユニットセルサイズ = 24.18 Å、酸量 0.08 mmol/g）37.29 g に、10%塩酸水溶液 22.10 g に塩化白金酸 6 水和物 0.50 g と塩化パラジウム 0.31 g を溶解させた溶液を含浸し、製造例 1 と同じ条件で保持、風乾、乾燥、焼成を行い、触媒 V を得た。

触媒 V は、Pt (0.51 質量%)-Pd (0.50 質量%)-Cl (0.34 質量%)/ゼオライト (98.65 質量%) であり、比表面積 484 m²/g、細孔容積 0.49 ml/g、酸量 0.06 mmol/g であった。

実施例 10、比較例 11~13

軽油の水素化処理例:

上記の製造例 1 で調製した第一工程用触媒 i と、実施例 8 で調製した第二工程用触媒 I（実施例 10）、比較例 8、9、10 で調製した比較の第二工程用触媒 III、IV、V（比較例 11~13）を用い、原料油の高品質化処理を行った。

原料油としては、直留軽油であって、下記に示す性状のものを用いた。

第一工程は、固定床流通式高圧反応装置を用い、下記の条件で行った。

脱ガス工程は、ガストリッパを用いて行った。

第二工程は、固定床流通式高圧反応装置を用い、下記の条件で行った。

なお、第一工程用触媒 i 及び第二工程用触媒 I、III、IV、V は、それぞれ公知の方法により下記に示す条件で予備硫化、水素化還元処理を行った。

原料油の性状：

油種	； 中東系直留軽油
比重 (15/4℃)	； 0.8567
蒸留性状	； 初留点が 203.0℃、50%点が 315.5℃、 90%点が 371.0℃、終点が 389.0℃
硫黄成分	； 1.364 質量%
芳香族成分	； 33.5 容量%
窒素成分	； 150 ppm
動粘度 (@30℃)	； 6.608 cSt
流動点	； 5.0℃
くもり点	； 6.0℃
セタン指数	； 57.1
セイボルトカラー	； -10
ASTM 色	； 0.5
アニリン点	； 74.3

第一工程：

反応温度	； 340℃
圧力 (水素分圧)	； 4.9 MPa
液空間速度	； 1.5 h ⁻¹
水素/オイル比	； 560 L/L

第二工程：

水素分圧 ; 4.9 MPa
雰囲気 ; 水素ガス流通下
温度 ; 150℃にて 1.5 h 維持、次いで 300℃にて 2 h 維持のステップ
 昇温

第一工程用触媒の前処理条件：

圧力 ; 常圧
雰囲気 ; 硫化水素 (5%)/水素ガス流通下
温度 ; 150℃にて 0.5 h 維持、次いで 350℃にて 1 h 維持のステップ
 昇温

第二工程用触媒の前処理条件：

水素分圧 ; 4.9 MPa
雰囲気 ; 水素ガス流通下
温度 ; 150℃にて 1.5 h 維持、次いで 300℃にて 2 h 維持
 のステップ昇温

反応結果については、以下の方法で解析した。

上記条件で反応を開始し、8 日間経過した時点で、第一工程で得られた処理油（以下、処理油と略す）と第二工程で得られた生成油（以下、生成油と略す）を採取し、その性状を分析し、脱硫率、脱硫反応速度定数、脱芳香族率、脱芳香族反応速度定数等を上記と同様にして求めた。

なお、反応速度定数が高い程、触媒活性が優れていることを示している。これらの結果は、表 4 の通りであった。

表 4

		実施例	比較例		
		10	11	12	13
	第一工程	第二工程			
触媒	i	I	III	IV	V
	処理油	生成油			
硫黄分 (質量 ppm)	395	42	296	330	298
脱硫率 (%)		89.4	25.1	16.5	24.6
脱硫速度定数		3.4	0.43	0.27	0.42
芳香族分 (容量%)	25.7	6.7	21.5	23.4	22.2
脱芳香族率 (%)		73.9	17	8.9	13.6
脱芳香族速度定数		2.02	0.28	0.14	0.22
セイボルトカラー	+2.0	+30	+17	+12	+11

実施例 11

上記製造例 2 で調製した第一工程用触媒 ii を用い、第一工程の反応温度を 350℃とし、実施例 9 で調製した第二工程用触媒 II を用いる以外は、実施例 10 と同様にして、原料油の高品質化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表 5 に示す。

表 5

	第一工程	第二工程
触媒	ii	II
	処理油	生成油
硫黄分 (質量 ppm)	221	11
脱硫率 (%)		95
脱硫速度定数		4.50
芳香族分 (容量%)	24.2	3.8
脱芳香族率 (%)		84.3
脱芳香族速度定数		2.78
セイボルトカラー	+5.0	+30

比較例 14

第一工程及び脱ガス工程を行わず、第二工程用触媒 II を用いる以外は、実施例 10 と同様にして直接第二工程（超深度脱硫）処理を行った。

反応開始後 10 時間目にサンプリングを行い、硫黄分の濃度を測定したところ、硫黄分は 1.12 質量％であり、脱硫反応が余り進行していないことが分かる。

比較例 15

下記に示す脱硫工程の条件中、液空間速度を 5.2 h^{-1} にする以外は、実施例 10 と同様にして、原料油の高品質化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表 6 に示す。

表 6

	第一工程	第二工程
触媒	i	I
	処理油	生成油
硫黄分（質量 ppm）	3063	2180
脱硫率（％）		28.8
脱硫速度定数		0.5
芳香族分（容量％）	26.2	21.8
脱芳香族率（％）		16.8
脱芳香族速度定数		0.28
セイボルトカラー	+2.0	+27

表 4～6 及び比較例 14 から明らかなように、実施例、比較例共に第二工程を同一条件下で行っているが、比較例 11～13 に比して実施例 10～11 は、生成油中の芳香族化合物及び硫黄化合物の含有率が著しく少ない。

これは、先提案の触媒を使用して行う本発明における第二工程が、従来の水素化処理工程とほぼ同じ水素分圧及び反応温度の下で、軽油の超深度脱硫反応に対して有効であること示している。

参考例 1

下記に示す性状の原料油（直留軽油 70 容量%と FCC 分解軽油 30 容量%の混合油を脱硫処理したもの）を用いて、触媒 I の加速劣化試験（水素分圧 4.9 MPa、液空間速度 1.5 h⁻¹、水素/油比 560 L/L で、300 日間、生成油芳香族分 20 容量%一定運転）を行った。

原料油の性状：

芳香族分（容量%） ; 34.0
 セイボルトカラー ; -5.6
 セタン指数 ; 52.8
 硫黄分（質量 ppm） ; 420

次に、上記の試験で劣化した触媒を、実施例 10 と同様にして、原料油の水素化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表 7 に示す。

表 7 から明らかなように、上記の試験後の触媒は、新触媒に比して、大幅に低下していることが分かる。

表 7

	第一工程	第二工程
触媒	i	劣化試験後触媒 I
	処理油	生成油
硫黄分（質量 ppm）	395	250
脱硫率（%）		36.7
脱硫速度定数		0.68
芳香族分（容量%）	25.7	19.8
脱芳香族率（%）		24.2
脱芳香族速度定数		0.41
セイボルトカラー	+2.0	+12

実施例 12

上記の劣化試験後の触媒 I を以下の方法で再生した。

上記の触媒 I をマッフル炉にて、0.1 MPa の空気分圧、500℃で、4 時間再生処理を行い、触媒 X を得た。

触媒 X は、Pt (0.49 質量%) - Pd (0.95 質量%) - Cl (0.22 質量%) / SiO₂-Al₂O₃ (98.34 質量%) であり、比表面積 243 m²/g、細孔容積 0.71 ml/g、平均細孔直径 72 Å、細孔分布 73%、酸量 0.42 mmol/g、γ-アルミナ結晶子径 37 Å、金属分散度 49%であった。

実施例 13

上記の触媒 X を流通式反応装置に充填し、水素ガス流量 50 L/h、5%塩酸水溶液を常圧で導入し、500℃で 4 時間再生温度処理を行い、触媒 Y を得た。

触媒 Y は、Pt (0.47 質量%) - Pd (0.93 質量%) - Cl (0.72 質量%) / SiO₂-Al₂O₃ (97.88 質量%) であり、比表面積 241 m²/g、細孔容積 0.73 ml/g、平均細孔直径 71 Å、細孔分布 73%、酸量 0.49 mmol/g、γ-アルミナ結晶子径 35 Å、金属分散度 63%であった。

実施例 14

上記の再生触媒 X、Y を、実施例 8 と同様にして、原料油の高品質化処理を行い、反応結果を解析し、結果を表 8 に示す。

表 7 から、触媒 X、Y は、活性が回復していることが分かる。

表 8

	実施例 14		
	第一工程	第二工程	
触媒	i	X	Y
	処理油	生成油	
硫黄分 (質量 ppm)	395	49	43
脱硫率 (%)		87.6	89.1
脱硫速度定数		3.1	3.3
芳香族分 (容量%)	25.7	11.8	6.9
脱芳香族率 (%)		56.2	75.2
脱芳香族速度定数		1.24	2.09
セイボルトカラー	+2.0	+27	+30

産業上の利用可能性

本発明によれば、軽油に含まれる難脱硫性硫黄化合物をも実用的に水素化处理することができ、硫黄分 10 ppm 以下で、かつ芳香族分も少ない高品質の軽油を効率よく製造することができる。しかも、本発明は、触媒を繰り返し再生することができるため、ランニングコストを従来の深度脱硫技術に比して、大幅に減少し、直留軽油や、この直留留分と他の炭化水素油とのブレンド油を、厳しい規制値に十分適応し得る高品質の軽油留分に低コストで転化することができる。

請 求 の 範 囲

1. アルミナを含む無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1～10 質量%の白金、0.1～20 質量%のパラジウム、及び 0.05～1.2 質量%のハロゲンを含有させてなり、

前記アルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が 20～40 Åであることを特徴とする軽油の水素化処理用触媒。

2. 白金とパラジウムの質量比が、(パラジウム)/(パラジウム+白金)の値で、0.5～0.8であることを特徴とする請求の範囲 1 に記載の触媒。

3. 担体が、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアから選ばれるの少なくとも 1 つの無機酸化物を 5～60 質量%含むことを特徴とする請求の範囲 1 又は 2 に記載の触媒。

4. アンモニア-TPD 法で測定した酸量が、0.4～3 mmol/g であることを特徴とする請求の範囲 1～3 のいずれかに記載の触媒。

5. 水素還元処理後、CO パルス法で測定した金属分散度が、40～100%であることを特徴とする請求の範囲 1～4 のいずれかに記載の触媒。

6. 請求の範囲 1～5 のいずれかに記載の触媒の存在下、3～8 MPa の水素分圧、200～370℃の温度、0.3～5.0 h⁻¹の液空間速度、100～1000 L/L の水素/オイル比で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。

7. 第一脱硫工程として、沸点範囲が 160～400℃の直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油の接触反応を、水素分圧 3～7 MPa、温度 200～400℃、液空間速度

0.5~5.0 h⁻¹、水素/オイル比 100~1000 L/L の条件で、無機酸化物からなる担体に、触媒基準、酸化物換算で、10~25 質量%の周期律表第 6a 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属、及び 0.1~6 質量%の周期律表第 8 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含有させた触媒の存在下で行い、該工程後の油中の硫黄化合物を 0.2 質量%以下とし、

次いで、第二脱硫工程として、該工程後の油の接触反応を、水素分圧 3~8 MPa、温度 150~370℃、液空間速度 0.3~5.0 h⁻¹ の条件で、アルミナを含有する無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1~10 質量%の白金、0.1~20 質量%のパラジウム、及び 0.05~1.2 質量%のハロゲンを含む触媒の存在下で行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。

8. 第一脱硫工程の後に脱ガス工程に付すことを特徴とする請求の範囲 7 記載の方法。
9. 第二脱硫工程で使用する触媒の担体主成分であるアルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が 20~40 Åであることを特徴とする請求の範囲 7 又は 8 記載の方法。
10. 第二脱硫工程で使用する触媒の白金とパラジウムの質量比が、(パラジウム)/(白金+パラジウム)の値で、0.5~0.8 であることを特徴とする請求の範囲 7~9 のいずれかに記載の軽油の水素化処理方法。
11. 第二脱硫工程で使用する触媒の担体が、シリカ、ボリア、チタニア、ジルコニアから選ばれる少なくとも 1 つの無機酸化物を 1~60 質量%含むことを特徴とする請求の範囲 7~10 のいずれかに記載の方法。
12. 第二脱硫工程で使用する触媒のアンモニア-TPD 法で測定した酸量が、0.4~3 mmol/g であることを特徴とする請求の範囲 7~11 のいずれかに記載の方法。

13. 第二脱硫工程で使用する触媒の水素還元処理後、CO パルス法で測定した金属分散度が、40～100%であることを特徴とする請求の範囲 7～12 のいずれかに記載の方法。
14. 第二脱硫工程で使用する触媒が、0.05～5 MPa の空気分圧、200～800℃の温度で、析出コーク除去反応を行って再生したものであることを特徴とする請求の範囲 7～13 のいずれかに記載の軽油の水素化処理方法。
15. 第二脱硫工程で使用する触媒が、0.05～5 MPa の空気分圧、200～800℃の温度で、析出コーク除去反応を行った後、塩素化合物の存在下、200～800℃の温度で、活性金属の高分散化を行って再生したものであることを特徴とする請求の範囲 7～14 のいずれかに記載の軽油の水素化処理方法。

要 約 書

アルミナを含む無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1～10 質量%の白金、0.1～20 質量%のパラジウム、及び0.05～1.2 質量%のハロゲンを含有させてなり、前記アルミナに含まれる結晶性アルミナの結晶子径が 20～40 Åであることを特徴とする軽油の水素化処理用触媒；該記載の触媒の存在下、3～8 MPa の水素分圧、200～370℃の温度、0.3～5.0 h⁻¹ の液空間速度、100～1000 L/L の水素/オイル比で、芳香族化合物を含む軽油留分の接触反応を行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法；及び第一脱硫工程として、沸点範囲が 160～400℃の直留軽油又は該直留軽油と他の炭化水素油とのブレンド油の接触反応を、水素分圧 3～7 MPa、温度 200～400℃、液空間速度 0.5～5.0 h⁻¹、水素/オイル比 100～1000 L/L の条件で、無機酸化物からなる担体に、触媒基準、酸化物換算で、10～25 質量%の周期律表第 6a 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属、及び 0.1～6 質量%の周期律表第 8 族から選ばれる少なくとも 1 種の金属を含有させた触媒の存在下で行い、該工程後の油中の硫黄化合物を 0.2 質量%以下とし、次いで、第二脱硫工程として、該工程後の油の接触反応を、水素分圧 3～8 MPa、温度 150～370℃、液空間速度 0.3～5.0 h⁻¹ の条件で、アルミナを含有する無機酸化物からなる担体に、触媒基準、元素換算で、0.1～10 質量%の白金、0.1～20 質量%のパラジウム、及び 0.05～1.2 質量%のハロゲンを含有させた触媒の存在下で行うことを特徴とする軽油の水素化処理方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B01J 27/13, C10G 45/10, 65/04, 45/52				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ B01J 21/00-38/74, C10G 1/00-75/04				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JICST FILE (JOIS): LIGHT OIL*HYDROGENATION*CATALYST*HALOGEN (in Japanese) WPI/L (QUESTEL): [LIGHT (W) OIL OR GAS (W) OIL] *Pt*Pd*HALOGEN*ALUMINA*CATALYS?				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A Y	US, 4145276, A (Institut Francais du Petrole), 20 March, 1979 (20.03.79), Claims; description, Column 1, lines 44 to 57; Column 4, line 62 to Column 6, line 7 & JP, 52-85109, A Claims; description, page 3, upper left column, lines 12 to 15; page 5, upper right column, line 9 to page 6, lower right column, line 16 & BE, 850064, A & NL, 7614638, A & DE, 2659105, A & FR, 2337195, A & GB, 1525361, A & CA, 1086673, A & IT, 1074375, A	1-6 7,9-15		
X Y	JP, 10-180112, A (Sekiyo Sangyo Kasseika Center, et al.), 07 July, 1998 (07.07.98), Claims; examples 6, 7 (Family: none)	1-6 7,9-15		
X Y	JP, 10-183144, A (Institut Francais du Petrole), 14 July, 1998 (14.07.98), Claims & EP, 849350, A1 & FR, 2757532, A & CN, 1189526, A & BR, 9706404, A	1,3-6 7,9-15		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 06 November, 2000 (06.11.00)		Date of mailing of the international search report 21 November, 2000 (21.11.00)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer		
Facsimile No.		Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05707

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& US, 6042716, A	
X	JP, 10-235198, A (Sekiyu Sangyo Kasseika Center, et al.), 08 September, 1998 (08.09.98),	1-6
Y	Claims; example (Family: none)	7,9-15
X	JP, 11-189776, A (Sekiyu Sangyo Kasseika Center, et al.), 13 July, 1999 (13.07.99),	1-6
Y	Claims; example (Family: none)	7-15
PX	JP, 2000-51703, A (Institut Francais du Petrole), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; description, page 3, Column 4, lines 20 to 28; example & EP, 955090, A1 & BR, 9902063, A & FR, 2778342, A	1-3,6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 27/13, C10G 45/10, 65/04, 45/52

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C10G 1/00-75/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS) : 軽油*水素化*触媒*ハロゲン

WPI/L (QUESTEL) : [LIGHT(W)OIL OR GAS(W)OIL]*Pt*Pd*HAROGEN*ALUMINA*CATALYS?

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 4145276, A (Institut Francais du Petrole) 20. 3月. 1979 (20. 03. 79), 特許請求の範囲, 明細書第1欄第44-57行, 第4欄第62行	1-6
Y	- 第6欄第7行 & JP, 52-85109, A, 特許請求の範囲, 明細書第3頁 左上欄第12-15行, 第5頁右上欄第9行-第6頁右下欄第16行 & BE, 850064, A & NL, 7614638, A & DE, 2659105, A & FR, 233719 5, A & GB, 1525361, A & CA, 1086673, A & IT, 1074375, A	7, 9-15
X	JP, 10-180112, A (財団法人石油産業活性化センター、外1名) 7. 7 月. 1998 (07. 07. 98), 特許請求の範囲, 実施例6, 7 (ファミリーなし)	1-6
Y		7, 9-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06. 11. 00

国際調査報告の発送日

21.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝

4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 10-183144, A(アンステイテュ フランセ デュ ペトロール)14.7 月.1998(14.07.98), 特許請求の範囲&EP, 849350, A1&FR, 2	1, 3-6
Y	757532, A&CN, 1189526, A&BR, 9706404, A&US, 604271 6, A	7, 9-15
X	JP, 10-235198, A(財団法人石油産業活性化センター、外1名)8.9 月.1998(08.09.98), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-6
Y		7, 9-15
X	JP, 11-189776, A(財団法人石油産業活性化センター、外1名)13. 7月.1999(13.07.99), 特許請求の範囲, 実施例(ファミリーなし)	1-6
Y		7-15
P X	JP, 2000-51703, A(アンステイテュ フランセ デュ ペトロール)22.2 月.2000(22.02.00), 特許請求の範囲, 明細書第3頁第4欄第20- 28行, 実施例&EP, 955090, A1&BR, 9902063, A&FR, 27783 42, A	1-3, 6